

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 02 SEP 2003

WIPO PCT



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 33 934.1

Anmeldetag: 25. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,
Burghausen/DE

Bezeichnung: Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinyl-
acetale

IPC: C 08 F, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebing

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale

Die Erfindung betrifft Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren
5 Verwendung.

Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von silanhaltigen Polymeren bekannt. Die Herstellung kann beispielsweise mittels polymeranaloger Umsetzung von
10 funktionellen Polymeren mit Silylierungsmitteln erfolgen. In der US-A 5,036,137 wird beispielsweise die Herstellung von silyliertem Polyvinylalkohol beschrieben, wobei Polyvinylalkohol mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan umgesetzt wird. Aus der EP-A 581576 ist bekannt, OH-funktionelle Polymere wie Polyvinylalkohol mit Alkylorthosilikaten
15 oder Alkyltrialkoxysilanen umzusetzen.

Silanhaltige Polymere können auch mittels Copolymerisation von silanfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Die EP-A 123927 betrifft silylmodifizierte Polyvinylalkohole, welche unter anderem durch Copolymerisation von Vinylester mit silylfunktionellen Comonomeren und anschließender Hydrolyse zugänglich werden.
20

Ein weiterer Weg ist die Einführung von Silangruppen in das Polymer durch Terminieren der Polymerkette mit Si-Gruppen enthaltenden Thioverbindungen, beispielsweise Mercaptosilanen, wie dies in der US-A 6346570 beschrieben wird; oder Terminierung mittels Michael-Addition von funktionellen Silanen wie
30 aus der US-A 6221994 bekannt. Aus der WO-A 01/09249 ist bekannt, silanfunktionelle Copolymere mittels Copolymerisation mit Vinylsilan und Terminieren der Polymerkette mit Mercaptosilan herzustellen. Nachteilig bei der Terminierung von Polymerketten mit Mercaptosilanen ist deren Toxizität und deren
35 Tendenz zur Anlagerung an Doppelbindungen. Weiterhin haben diese Mercaptosilane eine zu starke Tendenz, das Molekulargewicht zu regeln, was sich in einer zu starken Herabsetzung des

Molekulargewichts äußert. Ferner wird häufig die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polymerisation vermindert. Weitere Nachteile beim Einsatz von Mercaptosilanen sind deren Tendenz zur Gelbfärbung sowie deren unangenehmer Geruch.

5

10

15

20

Silan-modifizierte Polyvinylacetale sind aus vier japanischen Veröffentlichungen bekannt. Aus der JP-A 06-247760 und der JP-A 06-248247 sind mit Silan-funktionellen Monomereinheiten modifizierte Polyvinylacetale bekannt, welche als Bindemittel für zementäre Massen oder für anorganische Fasermaterialien eingesetzt werden. Diese Si-modifizierten Polyvinylacetale werden durch Copolymerisation von Vinylacetat mit Vinylalkoxysilanen, anschließender Verseifung des Vinylester-Vinylsilan-Copolymeren und schließlich Acetalisierung mit Aldehyd erhalten. Die JP-A 10-237259 betrifft eine Mischung aus Silan-modifiziertem Polyvinylacetal mit unmodifiziertem Polyvinylacetal zur Beschichtung von Materialien zum Bedrucken mit Tintenstrahldruckern, wobei Vinylester-Vinylsilan-Mischpolymerisate zunächst verseift und anschließend mit unmodifiziertem Polyvinylalkohol vermischt werden, um mit Aldehyd acetalisiert zu werden. Aus der JP-A 62-181305 ist schließlich ein mit Triethoxyisocyanatopropyl-Silan modifiziertes Polyvinylbutyral bekannt. Die Alkoxysilangruppe wird dabei über eine Urethanbindung (durch Reaktion der Isocyanatgruppe des Silans und freien Hydroxylgruppen am Polyvinylbutyral) durch polymeranaloge Reaktion an das Polymergerüst angeknüpft.

30

Aus der DE-A 10140129 ist bekannt, teilverseifte oder vollverseifte Vinylesterpolymerisate mit silanhaltigen Aldehyden zu acetalisieren.

35

Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale, erhältlich mittels

a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale;

b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls

c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

5

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

10

15

Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls noch ein oder mehreren Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen.

20

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer ≥ 50 Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

30

35

Gegebenenfalls können noch weitere Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylester-Polymerisats enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandiol-diacyrlat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Geeignete silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale können durch folgende Strukturformeln I bis VI angegeben werden:

- I) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_x-CH=O$ (Aldehyd),
- II) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_x-CH(OR^1)_2$ (Halb-/Vollacetal),
- III) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_z-Ar-(CH_2)_z-CH=O$ (Aldehyd),
- IV) $R_3Si-[OSiR_2]_y-(CH_2)_z-Ar-(CH_2)_z-CH(OR^1)_2$ (Halb-/Vollacetal),
- V) $O=CH-(CH_2)_x-Si(R)_2-O-Si(R)_2-(CH_2)_x-CH=O$ (Aldehyd-Dimere),
- VI) $[SiO(R)-(CH_2)_z-CH=O]_{3-4}$ (cyclische Tri- und Tetramere),

wobei R gleich oder verschieden ist und für Halogen, vorzugsweise Cl oder Br; für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 3 C-Atomen; für einen Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei R gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfas-

send N, O, S unterbrochen sein kann; für einen, gegebenenfalls substituierten, Aryl- oder Aryloxyrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat auch ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten kann, steht. Bevorzugt kann ein Rest R hydrolysiert werden, um eine freie Silanolgruppe Si-OH zu bilden.

R¹ hat die Bedeutung unverzweigter oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome, der gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unterbrochen sein kann. R¹ kann aber auch für H stehen, wobei ein Halbacetal vorliegt, wenn ein Rest R¹ für H steht, oder ein Aldehyd-Hydrat, wenn beide Reste R¹ für H stehen. Ar steht für eine aromatische Gruppe, vorzugsweise Phenylen, wobei hierzu auch Aromaten gezählt werden, welche ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten. Diese Aromaten können auch unterschiedlich substituiert sein.

x steht für eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10. y steht für eine Zahl von 0 bis 100, bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 10. z für eine Zahl zwischen 0 und 20, bevorzugt 0 bis 5.

Die silanhaltigen Aldehyde werden in einer Menge von 0.0001 bis 5.0 Gew.-%, bevorzugt 0.01 bis 4.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 3.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere eingesetzt.

Bevorzugte silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale sind die der Strukturformeln I und II, insbesondere diejenigen Aldehyd-Derivate, die durch Hydrosilylierung von Acrolein bzw. dessen Halb- oder Vollacetal erhalten werden können, beispielsweise 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldiisopropoxymethylsilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylethoxysilan, 3,3-Dimethoxy-

propyldiisopropoxymethylsilan, 3,3-Dimethoxypropyltripropoxy-
silan, 3,3-Dimethoxypropyltriisopropoxysilan, 3,3-Dipropoxy-
propyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldimethoxysilan,
3,3-Diethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyl-
methyldimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldimethylmethoxysilan,
3,3-Dimethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)-
propionaldehyd, 3-(Triethoxysilyl)-propionaldehyd, 3-Tri-
methylsilyl-propionaldehyd, 3-(Methyldiethoxy)silyl-propion-
aldehyd. Bevorzugt ist auch der 4-(Trimethoxysilyl)-butyralde-
hyd sowie 1,1'-Diethylformyl-tetramethyldisiloxan (Dimer nach
V). Die freien Aldehydgruppen werden bei den Halb- und Volla-
cetalen durch Hydrolyse im wässrigen Medium freigesetzt.

Zur Erhöhung des Silanisierungsgrades können zusätzlich noch
ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymeri-
siert werden. Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige
Monomere sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Silici-
umverbindungen der allgemeinen Formel $R^2SiR^3_{0-2}(OR^4)_{1-3}$, wobei R^2
die Bedeutung $CH_2=CR^5-(CH_2)_{0-1}$ oder $CH_2=CR^5CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^3 die
Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halo-
gen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^4 ein unverzweigter oder
verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis
12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acyl-
rest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^4 gegebenenfalls durch
eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^5 für H oder CH_3
steht. Die ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomere
werden vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-%,
besonders bevorzugt 0.01 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf
das Gesamtgewicht der Comonomeren, copolymerisiert.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere
sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -
Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropyl-
methyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)-
silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen
beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethy-
len-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylenglykol-
ether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte

silanhaltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinyl dimethylmethoxysilan, Vinyl dimethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyl dimethylacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinyl dimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyl dimethoxylauryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsilane.

Als Silane werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere sind auch Silan-Gruppen enthaltene (Meth)acrylamide, der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}^6 - \text{CO} - \text{NR}^7 - \text{R}^8 - \text{SiR}^9_n - (\text{R}^{10})_{3-n}$, wobei $n = 0$ bis 4 , $m = 0$ bis 2 , R^6 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^7 H ist oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^9 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^{10} eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R^6 oder R^{10} -Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein. Die (Meth)acrylamido-alkylsilane werden auch vorzugsweise in einer

Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 1.0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren, copolymerisiert.

5 Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:
3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silan, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilan, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilan, N-(2-
10 (Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyltriacetoxysilan, 2-(Meth)acrylamido-ethyltrimethoxysilan, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamido-propyldimethylmethoxysilan, 3-(N-Methyl-
15 (Meth)acrylamido)-propyltrimethoxysilan, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-propyltrimethoxysilan, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methyl-
20 propylammoniumchlorid.

Die Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-
30 propanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat oder Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat.

35 Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration, durch Variation der Temperatur, vor allem aber durch Zugabe und Variation der Menge des silanhaltigen Alde-

hyds erfolgen. Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Die als Regler verwendeten silanhaltigen Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest zudosiert werden. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest zudosiert. Besonders bevorzugt werden Regler und Monomere so zugegeben, dass deren molares Verhältnis gleich bleibt. Mit dieser Maßnahme erhält man eine homogene Molekulargewichtsverteilung.

Neben den als Regler verwendeten silanhaltigen Aldehyde können auch zusätzlich weitere Regler auf Basis von silanhaltigen Verbindungen oder von Aldehyden eingesetzt werden.

Die Verseifung der silanisierten Vinylester-Polymerisate zu silanhaltigen Polyvinylalkoholen erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das silanisierte Polyvinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH₃. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Der silanhaltige Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wäßrige Lösung gewonnen werden.

Die teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 50 Mol-% bis

99.99 Mol-%, besonders bevorzugt von 70 Mol-% bis 99 Mol-%, am meisten bevorzugt von ≥ 96 Mol-%. Als vollverseift bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad ≥ 96 Mol-% ist. Als teilverseifte Polyvinylalkohole sind solche zu verstehen, mit einem Hydrolysegrad ≥ 50 Mol-% und < 96 Mol-%.

Die Viskosität des Polyvinylalkohols (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4 %-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 60 mPas, vorzugsweise 1 bis 6 mPas, und dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisierten Polyvinylalkohole.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften silanhaltigen Polyvinylester vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 5 bis 30 Gew.-% eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20 %-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte < 1 eingestellt. Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise -10°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ temperiert. Dabei gilt: Je niedriger das Molekulargewicht des eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohols, umso geringer wird die Fälltemperatur gewählt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des/der Aldehyds(e) gestartet.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Vinyl-esterpolymerisate mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden, mit vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, umgesetzt, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Carboxyl- und Sulfonat-, Ammonium-, Aldehyd-Rest substituiert sein können. Gegebenenfalls können die Aldehyde auch in maskierter Form, beispielsweise als Halb- oder Vollacetal, oder mit Schutzgruppe eingesetzt werden. Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd oder eine Mischung aus Butyr- und Acetaldehyd. Als aromatische Aldehyde

können beispielsweise Benzaldehyd oder dessen Derivate verwendet werden.

Die Zugabemenge an Aldehyd richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft, kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt werden. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf 20°C bis 70°C und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschrift isoliert. Zur Stabilisierung können ferner Alkalien, wie z.B. NaOH oder KOH, zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wässrige Suspension des silanhaltigen Polyvinylacetals zu stabilisieren.

Polyvinylacetale mit hohem Acetalisierungsgrad (> 40 Mol-%) fallen im Zuge der Acetalisierung im wässrigem Medium aus. Polyvinylacetale mit niedrigem Acetalisierungsgrad (≤ 20 Mol-%), die bedeutend wasserlöslicher sind, können durch Eintropfen in Fällungslösungsmittel als Feststoff gefällt werden. Als Fällungslösungsmittel sind Alkohole, wie z.B. Methanol oder Ethanol geeignet. Niedrig acetalisierte Polyvinylacetale können aber auch durch Sprühtrocknung aus der wässrigen Lösung als Feststoff erhalten werden, wobei sich noch ein Mahlschritt anschließen kann. Die wässrige Lösung mit dem niedrig acetalisierten silanhaltigen Polyvinylacetal kann auch nach der Neutralisation als solche für die entsprechenden Anwendungen weiterverwendet werden.

Zur Stabilisierung der wässrigen Suspension des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können anionische, zwitterionische, kationische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden. Bevorzugt werden zwitterionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, gegebenenfalls auch in Mischungen. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen

oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 2 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Geeignete zwitterionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkyldimethylaminooxide, wobei die Alkylkette 6 bis 16 C-Atome besitzt. Als kationische Emulgatoren können z.B. Tetraalkylammoniumhalogenide, wie C₆-C₁₆-Alkyltrimethylammoniumbromid verwendet werden. Ebenso können Trialkylamine mit einem längeren (≥ 5 C-Atome) und zwei kürzeren Kohlenwasserstoffresten (< 5 C-Atome) eingesetzt werden, die im Zuge der Acetalisierung, die unter stark sauren Bedingungen abläuft, in protonierter Form vorliegen und als Emulgator wirken können. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des silanmodifizierten Polyvinylacetals in der Mutterlauge. Bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 2 Gew.-% an Emulgator, besonders bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 1 Gew.-% Emulgator bezogen auf das silanmodifizierte Polyvinylacetal.

Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale besitzen einen Acetalisierungsgrad von 1 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 Mol-% und 45 bis 80 Mol-%. Die Viskosität der Silan-modifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10 %-ige Lösung in Ethanol) beträgt mindestens 4 mPas bis 1200 mPas, vorzugsweise 4 bis 160 mPas. Der Polymerisationsgrad beträgt mindestens 130. Die ethanolischen Lösungen des Silan-modifizierten Polyvinylacetals können durch gezielte Vernetzung freier Silanolgruppen (mit Vernetzungskatalysatoren, die dem Fachmann bekannt sind) in einen - je nach Silangehalt mehr oder weniger ausgeprägten - Gelzustand (mit einer Viskosität deutlich größer als 1200 mPas) überführt werden.

Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole bzw. Polyvinylacetale eignen sich zur Verwendung in den für diese Polymerklassen typischen Anwendungsgebieten. Die Silan-haltigen Polyvinylacetale eignen sich als Bindemittel für Druckfarben, und in Form
5 deren Folien für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien. Wasserlösliche, Silan-haltige Polyvinylacetale eignen sich als Schutzkolloid, beispielsweise für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in
10 Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern. Die Silan-haltigen Polyvinylacetale können ferner in Lacken auf wässriger Basis, in Pulverlacken, als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, als Bindemittel in der Keramikindustrie, als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß
15 (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen eingesetzt werden.

Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole eignen sich als Schutzkolloide bei der Polymerisation, als Bindemittel für Papierstreichmassen, sowie als Bindemittel für Baustoffe, Keramik
20 und Holz.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

Herstellung der silanhaltigen Polyvinylester-Festharze:

Beispiel 1:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden
30 427.27 g Methanol, 77.12 g Vinylacetat (VAc), 647.84 mg (2.63 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan und 347.76 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt.
35 Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiatorodosierung (4.99 g PPV und 46.74 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiatorodosierung mit 6 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Monomerdosierung

(390.3 g VAc und 3.28 g (13.32 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator dosierung auf 12 ml/h erhöht. Die Initiator dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer dosierung. Nach der Initiator dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.27 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.33 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 8.98 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 31000 g/mol; Mn: 12200 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.54; Silizium-Gehalt: 0.119 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus ¹H-NMR: 0.126 %

Beispiel 2:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 2.075 g (15.95 mMol) 3-Trimethylsilylpropionaldehyd eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 342.34 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomer dosierung befanden sich 1.733 g (13.32 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 49.32 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.65 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.31 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 38000 g/mol; Mn: 14000 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.71; Silizium-Gehalt: 0.075 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus ¹H-NMR: 0.084 %.

Beispiel 3:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.033 g (15.95 mMol) 3-(Methyldiethoxy)silyl-propionaldehyd eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 500.0 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomer dosierung befanden sich 2.533 g (13.32 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.92 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.61 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 6.02 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 37500 g/mol; Mn: 13700 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.74; Silizium-Gehalt: 0.082 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt 1H-NMR: 0.087 %.

Vergleichsbeispiel 4:

Wie Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhaltigen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.127 g (15.94 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Wacker GF 70) eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 515.5 mg (2.63 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 2.612 g (13.31 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 49.72 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.11 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 10.09 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 26400 g/mol; Mn: 11400 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.32; Silizium-Gehalt: 0.081 % (alkalischer Aufschluß).

Auswertung: Hier wurde festgestellt, dass die Polymerisation durch die Anwesenheit eines Mercaptogruppenhaltigen Reglers verzögert wird (zeitlicher Umsatz bei der Polymerisation geringer als bei Beispiel 1, 2 und 3). Ferner wurde bei Verwendung des Mercaptosilans eine leichte Gelbfärbung der Lösung im Zuge der Polymerisation beobachtet.

Beispiel 5:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatisierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 426.87 g Methanol, 77.05 g Vinylacetat (VAc), 459.51 mg (1.87 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan, 315.82 mg Vinyltriethoxysilan (97 %-ig) und 347.44 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator dosierung (4.98 g

PPV und 46.70 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator-
dosierung mit 6 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisati-
on startete anschließend die Monomerdosierung (389.93 g VAc,
1.61 g Vinyltriethoxysilan und 2.345 g (9.53 mMol) 1,1'-
Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240
Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator-
dosierung auf 12 ml/h erhöht. Die Initiator-
dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer-
dosierung. Nach der Initiator-
dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten
auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel
aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Mi-
nuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdes-
tillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 50.70 % (methanolische Lösung); reines Fest-
harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.48 mPas;
Säurezahl SZ (Methanol) 6.73 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
mittel THF; Polystyrol-Standards): 36500 g/mol; Mn: 15500
g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.35; Silizium-Gehalt: 0.153 % (al-
kalischer Aufschluß); Si-Gehalt 1H-NMR: 0.162 %.

Vergleichsbeispiel 6:

Wie Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhalti-
gen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 2.238 g
(11.41 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde.
Davon wurden in der Vorlage 366.39 mg (1.87 mMol) eingesetzt,
in der Monomerdosierung befanden sich 1.872 g (9.54 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 48.7 % (methanolische Lösung); reines Fest-
harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat): 2.37 mPas;
Säurezahl SZ (Methanol) 10.09 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
mittel THF; Polystyrol-Standards): 32700 g/mol; Mn: 13500
g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.42; Silizium-Gehalt: 0.113 % (al-
kalischer Aufschluß).

Auswertung:

Vergleichsbeispiel 6 führt zu niedrigerem Molekulargewicht als
Beispiel 5. Die Mercaptoverbindung ist ein sehr starker Reg-

ler. Der Silanaldehyd zeigt mildere Reglerwirkung, obwohl in der Verbindung 2 freie Aldehydgruppen übertragen.

Beispiel 7:

- 5 In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatisierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 424.61 g Methanol, 72.81 g Vinylacetat (VAc), 766.44 mg Veo-
- 10 Val0, 3.10 g Isopropenylacetat (IPAc, 99 %-ig), 766.44 mg (3.11 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan und 345.59 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halb-
- 15 wertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiator-
- 20 dosierung (4.95 g PPV und 46.45 g Methanol). Die erste Stunde wurde die Initiator-
- dosierung mit 6 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Mono-
- merdosierung (368.47 g VAc, 3.88 g VeoVal0, 15.67 g IPAc (99 %-ig) und 3.88 g (15.76 mMol) 1,1'-Di(ethylformyl)-
- 25 tetramethyldisiloxan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 106 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiator-
- dosierung auf 12 ml/h erhöht. Die Initiator-
- dosierung lief mit dieser Rate 240 Minuten und endete mit der Monomer-
- dosierung. Nach der Initiator-
- dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

- 25 Festgehalt (FG): 47.61 % (methanolische Lösung); reines Fest-
- harz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 2.26 mPas;
- 30 Säurezahl SZ (Methanol) 3.93 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutions-
- mittel THF; Polystyrol-Standards): 28000 g/mol; Mn: 11500 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.43; Silizium-Gehalt: 0.155 % (alkalischer Aufschluß); Si-Gehalt aus 1 H-NMR: 0.172 %.

35 Vergleichsbeispiel 8:

Wie Beispiel 7 mit dem Unterschied, dass statt dem silanhaltigen Aldehyd 1,1'-Di(ethylformyl)-tetramethyldisiloxan 3.703 g (18.87 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde.

Davon wurden in der Vorlage 611.59 mg (3.12 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 3.091 g (15.75 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 44.58 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 1.98 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 3.37 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 24300 g/mol; Mn: 9800 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.48; Silizium-Gehalt: 0.102 % (alkalischer Aufschluß).

Beispiel 9:

In einem 2-Liter Rührkessel mit Rückflußkühler, Dosiereinrichtungen, thermostatierbarem Mantel und einem Ankerrührer wurden 268.78 g Ethylacetat, 121.83 g Vinylacetat (VAc), 1.22 g (4.15 mMol) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan und 549.33 mg PPV (t-Butylperpivalat - 75 %-ig in Aliphaten; Halbwertszeit = 1 h bei 74°C) vorgelegt. Der Kessel wurde auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen von leichtem Rückfluß startete die Initiatordosierung (7.88 g PPV und 51.49 g Ethylacetat). Die erste Stunde wurde die Initiatordosierung mit 5 ml/h dosiert. Nach 1 Stunde Anpolymerisation startete anschließend die Monomerdosierung (616.52 g VAc und 6.17 g (20.98 mMol) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan) über eine Zeit von 240 Minuten (Rate: 167.4 ml/h). Gleichzeitig wurde die Initiatordosierung auf 10.5 ml/h erhöht. Die Initiatordosierung lief mit dieser Rate 300 Minuten und endete 1 h nach der Monomerdosierung. Nach der Initiator-dosierung lief der Ansatz noch 120 Minuten auf Temperatur. Nach dieser Nachreaktionszeit wurde der Kessel aufgeheizt zur Destillation, dabei wurde 6 h lang alle 30 Minuten frisches Methanol in den Kessel gegeben, das der abdestillierten Menge entsprach (Entmonomerisierung).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 61.90 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 11.11 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.61 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 188600 g/mol; Mn: 43500 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 4.33; Silizium-Gehalt: 0.084 % (alkalischer Aufschluß).

Vergleichsbeispiel 10:

Wie Beispiel 9 mit dem Unterschied, dass statt dem Vollacetal des silanhaltigen Aldehyds 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan 4.943 g (25.19 mMol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt wurde. Davon wurden in der Vorlage 814.57 mg (4.15 mMol) eingesetzt, in der Monomerdosierung befanden sich 4.128 g (21.04 mMol).

Festharzanalysen:

Festgehalt (FG): 62.02 % (methanolische Lösung); reines Festharz: Viskosität (Höppler 10 %-ig in Ethylacetat) 4.42 mPas; Säurezahl SZ (Methanol) 5.05 mg KOH/g; Mw (aus GPC, Elutionsmittel THF; Polystyrol-Standards): 69000 g/mol; Mn: 26500 g/mol; Dispersität Mw/Mn: 2.60; Silizium-Gehalt: 0.076 % (alkalischer Aufschluß).

Die Zusammenfassung der Ansätze zur Herstellung der silanhaltigen Polyvinylester-Festharze zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

| Bsp. | Reglertyp, (Menge mMol) | Übertragung (%) ¹⁾ | Mw | Mn | Dispersität | Si-Gehalt (%) ²⁾ |
|------|----------------------------|----------------------------------|--------|-------|-------------|--------------------------------|
| 1 | V (15.95) | 70 | 31000 | 12200 | 2.54 | 0.119 |
| 2 | II (15.95) | 94 | 38000 | 14000 | 2.71 | 0.075 |
| 3 | II (15.95) | 96 | 37500 | 13700 | 2.74 | 0.082 |
| V4 | SH-Silan (15.95) | 100 | 26400 | 11400 | 2.32 | 0.081 |
| 5 | V (11.40) | 86 | 36500 | 15500 | 2.35 | 0.153 |
| V6 | SH-Silan (11.41) | 100 | 32700 | 13500 | 2.42 | 0.113 |
| 7 | V (18.87) | 91 | 28000 | 11500 | 2.43 | 0.155 |
| V8 | SH-Silan (18.87) | 100 | 24300 | 9800 | 2.48 | 0.102 |
| 9 | I (25.13) | 20 | 188600 | 43500 | 4.33 | 0.084 |
| V10 | SH-Silan (25.19) | 100 | 69000 | 26500 | 2.60 | 0.076 |

1) Die Übertragung des Reglers wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

2) Der Silizium-Gehalt wurde durch alkalischen Aufschluß ermittelt.

Herstellung der silanhaltigen Polyvinylalkohole:

Beispiel 11 (Verseifung des Harzes aus Beispiel 9):

In einem 2 Liter Rührkessel (drucklos), mit Rückflußkühler,
 5 Dosiereinrichtungen und einem Paddelrührer, wurden 437.7 g ei-
 ner 61.9 %-igen Polymerlösung des silanhaltigen Polyvinylace-
 tat-Festharzes aus Beispiel 9 in Methanol vorgelegt und auf
 einen Festgehalt von 20 % mit Methanol verdünnt. Diese Lösung
 10 wurde dann auf 55°C aufgeheizt. Anschließend wurden 5.1 ml 45
 %-ige methanolische Natronlauge schnell zugegeben. Nach dem
 Gelpunkt wurde die methanolische Suspension 2h bei 55°C ge-
 rührt. Um das gefällte PVA als wässrige Lösung zu erhalten,
 wurde die Suspension aufgeheizt zum Destillieren und das Des-
 tillat wurde durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde solan-
 15 ge wiederholt, bis das gesamte Methanol durch Wasser ersetzt
 wurde.

Analog nach diesem Verfahren wurden die silanhaltigen Polyvi-
 nylester-Festharze aus den Beispielen 1, 2, 3, 5, 7 und 9 so-
 20 wie aus den Vergleichsbeispielen 4, 6, 8 und 10 verseift.

Die Analysen der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösungen sind in
 Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

| Bsp. | Harz aus Bsp. | FG (%) | SZ mg (KOH) /g | pH | VZ mg (KOH) /g | Viskosität in mPas | Si-Gehalt in % ^{*)} |
|------|------------------|--------|-------------------|-----|-------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 11 | 9 | 16.3 | 0 | 6.6 | 10.7 | 6.33 | 0.162 |
| V12 | V10 | 16.1 | 0 | 6.8 | 10.5 | 5.28 | 0.151 |
| 13 | 1 | 17.0 | 0.1 | 7.3 | 8.3 | 2.68 | 0.238 |
| V14 | V4 | 18.1 | 0.1 | 7.1 | 6.4 | 2.26 | 0.158 |
| 15 | 5 | 14.0 | 0 | 7.2 | 7.6 | 2.73 | 0.296 |
| V16 | V6 | 12.0 | 0 | 7.0 | 8.3 | 2.57 | 0.220 |
| 17 | 7 | 14.9 | 0 | 7.8 | 8.5 | 2.37 | 0.305 |
| V18 | V8 | 14.4 | 0 | 7.0 | 10.0 | 2.21 | 0.199 |
| 19 | 2 | 15.3 | 0.1 | 7.1 | 11.2 | 2.51 | 0.149 |
| 20 | 3 | 17.2 | 0 | 7.4 | 9.4 | 2.49 | 0.158 |

*) alkalischer Aufschluß

Herstellung der silanhaltigen Polyvinylacetale:

Beispiel 21:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1141 ml dest. Wasser, 526
5 ml 20 %-ige HCl und 678 ml einer 16.3 %-igen wässrigen Lösung
des Polyvinylalkohols aus Beispiel 11, Viskosität 6.33 mPas
(DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung)
vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer
Stunde auf -2°C abgekühlt. Nun wurden in einem Zeitraum von 5
10 Minuten 90 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf -4°C , zugegeben. Die
Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf -1.0°C an, welche aber
wieder innerhalb kürzester Zeit auf Fälltemperatur von -2°C
gebracht wurde. Ca. 3 Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds
wurde der zunächst klare Ansatz milchig trüb, und bereits 5
15 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reakti-
onszeit bei -2°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von
3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2
Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und ca.
15 Minuten unter fließendem, destilliertem Wasser
20 nachgewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen wieder in
den Glasreaktor eingelegt und mit 4 Liter destilliertem Wasser
resuspendiert. Der gemessene pH-Wert der Suspension lag bei
3.1. Die Suspension wurde nun mit 14 ml 10 %-iger Natronlauge
alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ca. 15 Stunden bei
Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf
 50°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden gerührt. Nach dem
Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt wiederum
abfiltriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis
das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die
30 Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst
Bsiw0228E, edansiBemh35f0gem Vakuumnnylbutyral mit 16.0 Gew.-% Vi-
nylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und
82.5 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.
Die Viskosität einer 10 %-igen ethanolischen Lösung nach DIN
35 53015, Methode nach Höppler, lag bei 143.2 mPas. Si-Gehalt:
0.099 Gew.-% (alle Messungen mit alkalischem Aufschluß).

Vergleichsbeispiel 22:

Wie Beispiel 21, jedoch mit 1600 ml dest. Wasser, 744 ml 20 %-ige HCl, 127 ml Butyraldehyd und 970 ml einer 16.1 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 12, Viskosität 5.28 mPas (DIN 5015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.3) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 50°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.4 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.3 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 97.2 mPas. Si-Gehalt: 0.093 Gew.-%.

Die 10 %-ige ethanolische Lösung war gelb.

Beispiel 23:

In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 1400 ml dest. Wasser, 492 ml 20 %-ige HCl und 954 ml einer 17.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 13 - Viskosität 2.68 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung) - vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb 45 Minuten auf 5°C abgekühlt. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten wurden 60 ml Acetaldehyd, vorgekühlt auf -4°C, zugegeben. Etwa 15 Minuten nach der Acetaldehydzugabe trübte sich die bis dahin klare Lösung leicht ein. 20 Minuten nach Zugabe des Acetaldehyds wurden im gleichen Zeitraum von 5 Minuten 76 ml, auf -4°C vorgekühltes, Butyraldehyd eingebracht. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf 6.8°C an. Binnen kürzester Zeit wurde wieder auf 5°C abgekühlt. Zirka 5 Minuten nach der Butyraldehydzugabe fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei 5°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf 25°C erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und ca. 15 Minuten unter fließendem, destilliertem Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen wieder in den Glasreaktor eingelegt und mit 4 Liter destilliertem Wasser resuspendiert. Der gemessene pH-Wert der Suspension zeigte 3.1. Die Suspension wurde nun mit 18 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt

(pH-Wert 12.2) und ca. 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 40°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt wiederum abfiltriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 %, zunächst bei 22°C, dann bei 35°C im Vakuum.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 15.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.1 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 83.3 Gew.-% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 27.8 mPas. Der Si-Gehalt wurde zu 0.149 Gew.-% ermittelt.

Vergleichsbeispiel 24:

Wie Beispiel 23 jedoch mit 1520 ml dest. Wasser, 512 ml 20 %-ige HCl, 62 ml Acetaldehyd, 79 ml Butyraldehyd und 928 ml einer 18.1 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 14 - Viskosität 2.26 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.4. Die Suspension wurde mit 19 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.4) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 15.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 83.1 Gew.-% Vinylacetal-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 27.1 mPas. Der Si-Gehalt wurde zu 0.157 Gew.-% ermittelt. Die 10 %-ige ethanolische Lösung war leicht gelb.

Beispiel 25:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1450 ml dest. Wasser, 760 ml 20 %-ige HCl, 129 ml Butyraldehyd und 1216 ml einer 14.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 15, Viskosität 2.73 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch

gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Stunden bei Raumtemperatur und 4 Stunden bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.2 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.4 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.4 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 112.2 mPas. Si-Gehalt: 0.193 Gew.-%.

10 Vergleichsbeispiel 26:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1280 ml dest. Wasser, 750 ml 20 %-ige HCl, 128 ml Butyraldehyd und 1400 ml einer 12.0 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 16, Viskosität 2.57 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

20 Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.1 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 26.3 mPas. Si-Gehalt: 0.136 Gew.-%.

Die 10 %-ige ethanolische Lösung war stark gelb.

Beispiel 27:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1580 ml dest. Wasser, 780 ml 20 %-ige HCl, 133 ml Butyraldehyd und 1170 ml einer 14.9 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 17, Viskosität 2.37 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 21 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.1 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.4

Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 23.4 mPas. Si-Gehalt: 0.189 Gew.-%.

5

Vergleichsbeispiel 28:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1500 ml dest. Wasser, 750 ml 20 %-ige HCl, 128 ml Butyraldehyd und 1170 ml einer 14.4 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Vergleichsbeispiel 18, Viskosität 2.21 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -5°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.6. Die Suspension wurde mit 20 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.2) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 35°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.5 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 81.0 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 20.6 mPas. Si-Gehalt: 0.122 Gew.-%.

Die 10 %-ige ethanolische Lösung war gelb.

Beispiel 29:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1600 ml dest. Wasser, 770 ml 20 %-ige HCl, 125 ml Butyraldehyd und 1140 ml einer 15.3 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 19, Viskosität 2.51 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C. Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 21 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.3) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt.

Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 18.2 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.4 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 80.4 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten.

Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 25.9 mPas. Si-Gehalt: 0.094 Gew.-%.

Beispiel 30:

Wie Beispiel 21 jedoch mit 1700 ml dest. Wasser, 800 ml 20 %-ige HCl, 120 ml Butyraldehyd und 990 ml einer 17.2 %-igen wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols aus Beispiel 20, Viskosität 2.49 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung). Die Fälltemperatur lag bei -4°C . Der pH-Wert nach dem Resuspendieren betrug 3.3. Die Suspension wurde mit 22 ml 10 %-iger Natronlauge alkalisch gestellt (pH-Wert 12.4) und ebenfalls 15 Std. bei Raumtemperatur und 4 Std. bei 40°C gerührt. Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 18.6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.3 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 80.1 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10 %-ige ethanolische Lösung) betrug 25.1 mPas. Si-Gehalt: 0.101 Gew.-%.

15 Bestimmungsmethoden:

1. Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Lösung von Polyvinylacetalen (Lösungsviskosität):

90.00 \pm 0.01 g Ethanol und 10.00 \pm 0.01 g Polyvinylacetal wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und bei 50°C in der Schüttelmaschine vollständig aufgelöst. Anschließend wurde auf 20°C abgekühlt und die dynamische Viskosität (DIN 53 015; Methode nach Höppler) bei 20°C mit einer geeigneten Kugel, z.B. der Kugel 3, bestimmt.

2. Bestimmung des Vinylalkohol-Gehalts:

Der Gehalt an Vinylalkohol-Gruppen in den Polyvinylacetalen wurde durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin ermittelt.

Dazu wurden 1 g \pm 0.001 g Polyvinylacetal in 24 ml Pyridin und 0.04 g 4-Dimethylaminopyridin bei 50°C innerhalb von 2 Stunden gelöst. Die auf 25°C abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml einer Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid (87/13 Volumenteile) versetzt und 1 Stunde intensiv durchmischt. Daraufhin wurden 30 ml einer Mischung aus Pyridin/Wasser (5/1 Volumenteile) zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt. An-

schließlich wurde mit methanolischer 0.5 N KOH auf pH 7 titriert.

Berechnung :

Gew.-% Vinylalkohol = $[(100 \times M_w)/2000] \times (\text{ml Blindwert} - \text{ml Probe})$. Mit M_w = Mittleres Molekulargewicht pro Repetiereinheit des Polymeren.

3. Bestimmung der Viskosität der Polyvinylalkohol-Lösungen:

Die Bestimmung der Viskosität der als Edukte eingesetzten teil- oder vollverseiften silanisierten Polyvinylester-Festharze erfolgte analog zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Polyvinylacetate; es wurden nur 4 %-ige wässrige Lösungen eingesetzt.

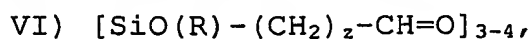
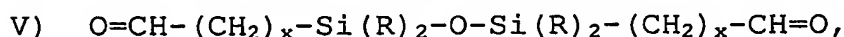
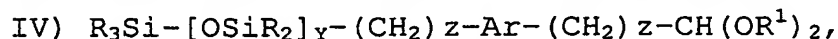
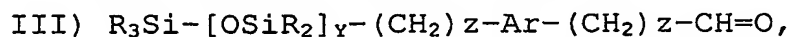
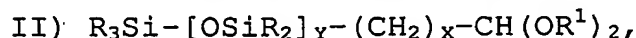
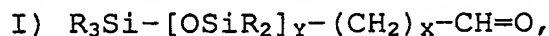
Patentansprüche:

1. Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale erhältlich mittels

- 5 a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale, b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls
- 10 c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

2. Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1, wobei die silanhaltigen Aldehyden, deren Halbacetale und Vollacetale ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Verbindungen der Strukturformeln

15



wobei R gleich oder verschieden ist und für Halogen; für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen; für einen Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei R gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unterbrochen sein kann; für einen, gegebenenfalls substituierten, Aryl- oder Aryloxyrest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat auch ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten kann, steht, und

30

R¹ die Bedeutung hat H, unverzweigter oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S unter-

35

brochen sein kann, Ar für eine aromatische Gruppe steht, welche gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe umfassend N, O, S enthalten, und
 $x = 2$ bis 40, $y = 0$ bis 100, $z = 0$ und 20.

5

3. Silan-haltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die silanhaltigen Aldehyde in einer Menge von 0.0001 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt werden.

10

4. Silan-haltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymerisiert werden.

15

5. Verfahren zur Herstellung von Silan-haltigen Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen mittels
- a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden oder deren Halbacetale oder Vollacetale,
 - b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und gegebenenfalls
 - c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate.

20

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation mittels Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verseifung der Vinylester-Polymerisate im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base erfolgt.

35

8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Acetalisierung die teil- oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate mit aliphatischen oder aromatischen

Aldehyden, mit vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen, umgesetzt werden, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Carboxyl- und Sulfonat-, Ammonium-, Aldehyd-Rest substituiert sein können.

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation zusätzlich weitere Regler auf Basis von silanhaltigen Verbindungen oder von Aldehyden eingesetzt werden.

10. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Bindemittel für Druckfarben, und in Form deren Folien für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien.

11. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Schutzkolloid für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern.

12. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylacetale aus Anspruch 1 bis 4 als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis, in Pulverlacken, in Korrosionsschutzmitteln, in der Keramikindustrie, für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.

13. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylalkohole aus Anspruch 1 bis 4 als Schutzkolloide bei der Polymerisation, als Bindemittel für Papierstreichmassen, sowie als Bindemittel für Baustoffe, Keramik und Holz.

Zusammenfassung:

Silan-haltige Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale

- 5 Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige Polyvinylalkohole
und Polyvinylacetale erhältlich mittels
- 10 a) radikalischer Polymerisation von einem oder mehreren Vinyl-
estern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren
mit 1 bis 18 C-Atomen in Gegenwart von silanhaltigen Aldehyden
oder deren Halbacetale oder Vollacetale,
- b) Verseifung der damit erhaltenen Vinylesterpolymerisate, und
gegebenenfalls
- c) Acetalisierung der teilverseiften oder vollverseiften Viny-
lesterpolymerisate.

15

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.